

Rec'd PCT/PTC 20 AUG 2004

PCT/JP 03/02607

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

05.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-059603

[ST.10/C]:

[JP 2002-059603]

出 願 人

Applicant(s):

ユニチカ株式会社

REC'D 05 MAY 2003

WIPO

PCT

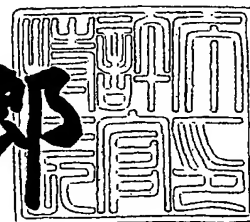
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026428

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 P200101141

【提出日】 平成14年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/04

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治樋ノ尻 3 1 - 3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

【氏名】 西村 弘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治樋ノ尻 3 1 - 3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

【氏名】 日置 正信

【特許出願人】

【識別番号】 000004503

【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068087

【弁理士】

【氏名又は名称】 森本 義弘

【電話番号】 06-6532-4025

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010113

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸系成形体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形された成形体であって、前記ポリ乳酸中の D 体含有率は 5 モル % 以下であり残留ラクチド量は 0.1 ～ 0.6 質量 % であり、前記結晶核剤は 1 ～ 25 質量 % の範囲で樹脂組成物中に含まれており、前記成形体は、20 °C / 分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差 ($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$) が 25 J / g 以上であり、X 線測定による結晶化度が 35 % 以上であり、130 °C での結晶化速度が 0.05 分⁻¹ 以上であることを特徴とするポリ乳酸系成形体。

【請求項 2】 結晶核剤が平均粒径 0.1 ～ 10 μm のタルクであることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸系成形体。

【請求項 3】 結晶核剤の分散剤を含み、前記分散剤が脂肪酸アミドであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリ乳酸系成形体。

【請求項 4】 脂肪酸アミドがエルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドのうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 記載のポリ乳酸系成形体。

【請求項 5】 真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のうちのいずれかの成形加工により成形されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のポリ乳酸系成形体。

【請求項 6】 ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含み、前記ポリ乳酸中の D 体含有率は 5 モル % 以下であり残留ラクチド量は 0.1 ～ 0.6 質量 % であり、前記結晶核剤を 1 ～ 25 質量 % の範囲で含有する樹脂組成物をシート状に押し出し、得られたシートを 120 ～ 150 °C の温度で 1 ～ 30 秒間熱処理した後に成形加工して、20 °C / 分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶

化熱量 ΔH_c の絶対値との差 ($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$) が 25 J/g 以上であり、X線測定による結晶化度が 35% 以上であり、 130°C での結晶化速度が 0.05 分^{-1} 以上である成形体を作製することを特徴とするポリ乳酸系成形体の製造方法。

【請求項 7】 ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含み、前記ポリ乳酸中の D 体含有率は $5 \text{ モル}\%$ 以下であり残留ラクチド量は $0.1 \sim 0.6 \text{ 質量}\%$ であり、前記結晶核剤を $1 \sim 25 \text{ 質量}\%$ の範囲で含有する樹脂組成物をシート状に押し出し、得られたシートを成形加工する際に同時に $120 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 30 \text{ 秒間}$ 熱処理して、 20°C/分 の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差 ($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$) が 25 J/g 以上であり、X線測定による結晶化度が 35% 以上であり、 130°C での結晶化速度が 0.05 分^{-1} 以上である成形体を作製することを特徴とするポリ乳酸系成形体の製造方法。

【請求項 8】 真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のうちのいずれかにより成形加工することを特徴とする請求項 6 または 7 記載のポリ乳酸系成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸系成形体およびその製造方法に関し、特に耐熱性に優れ、生産性の良いポリ乳酸系成形体およびその製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境保全に関する社会的要求の高まりに伴い、微生物などにより分解される生分解性ポリマーが注目されている。生分解性ポリマーの具体例としては、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステルや、テレフタル酸/1,4-ブタンジオール/アジピン酸の共重合体のような脂肪族-芳香族共重合ポリエステル等のように、溶融成形可能なポリエステル

が挙げられる。これらの脂肪族ポリエステルの中でも、自然界に広く分布し、動植物や人畜に対して無害なポリ乳酸は、融点が140～175℃であり十分な耐熱性を有するとともに、比較的安価な熱可塑性の生分解性樹脂として期待されている。

【0003】

しかし、ポリ乳酸を単にシートや容器などに成形した場合は、成形時の熱履歴によりポリ乳酸の結晶がほぼ完全に融解してしまい、その結果、得られた成形体は耐熱性に劣るものとなる。

【0004】

そこでポリ乳酸に耐熱性を付与する方法が多数報告されている。例えば、特開平8-193165号公報には、乳酸系ポリマーに結晶核剤としてタルク、シリカ、乳酸カルシウムなどを添加して、射出成形、ブロー成形、圧縮成形などを行うことにより成形体を得る方法が提案されている。しかしこの方法では、熱処理を施していないために結晶化が不十分である上にポリマーの結晶化速度が遅いため生産性に劣るという問題がある。また、特開平4-220456号公報には、結晶核剤としてポリグリコール酸およびその誘導体をポリL-ラクチドなどに加え、結晶化速度を上昇させることにより射出成形のサイクル時間を短縮するとともに、成形体の機械的特性を向上させる方法が提案されている。しかし、特開平8-193165号公報には、前記の特開平4-220456号公報に記載の方法によって射出成形により成形体を作製しようとしたが、成形条件によって成形体を得られなかった旨が記載されている。また、特開平11-106628号公報には、結晶核剤および結晶化促進剤としてワックスを用い、成形体を結晶化温度で熱処理する方法あるいは結晶化温度に設定した金型内で一定時間保持する方法が開示されている。しかし、結晶核剤として使用されるワックスは、一般にポリ乳酸との相容性が悪くブリードアウトしてくるため、少量しか添加できず、結晶核の形成には不十分である。さらに、特開平9-25345号公報には、結晶核剤を使用せずに耐熱性を付与する方法として、未延伸シートを1.5～5倍に延伸して結晶配向度と結晶化度を向上させる技術が開示されている。しかし、延伸シートを成形加工するとシートをさらに延伸することになり、一度延伸された

シートは延伸性に劣るため深絞り成形などには不向きとなって、必然的にその用途が限定されるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記問題点を解決し、耐熱性に優れ、実生産の生産サイクルで生産性良く成形可能なポリ乳酸系成形体およびその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形された成形体であって、前記ポリ乳酸中のD体含有率は5モル%以下であり残留ラクチド量は0.1～0.6質量%であり、前記結晶核剤は1～25質量%の範囲で樹脂組成物中に含まれており、前記成形体は、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差（ $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$ ）が25 J/g以上であり、X線測定による結晶化度が35%以上であり、130℃での結晶化速度が0.05分⁻¹以上であることを特徴とするポリ乳酸系成形体を要旨とするものである。

【0007】

また、ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含み、前記ポリ乳酸中のD体含有率は5モル%以下であり残留ラクチド量は0.1～0.6質量%であり、前記結晶核剤を1～25質量%の範囲で含有する樹脂組成物をシート状に押し出し、得られたシートを120～150℃の温度で1～30秒間熱処理した後に成形加工する、あるいはシートを成形加工する際に同時に120～150℃の温度で1～30秒間熱処理して、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差（ $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$ ）が25 J/g以上であり、X線測定による結晶化度が35%以上であり、130℃での結晶化速度が0.05分⁻¹以上である成形体を作製することを特徴とするポリ乳酸系成形体

の製造方法を要旨とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリ乳酸系形成体は、特定のポリ乳酸を主体とする樹脂成分と特定の割合で配合された結晶核剤とを含有する樹脂組成物からなるシートにて形成される必要がある。

【0009】

樹脂組成物を構成する樹脂成分は、D体含有率が5モル%以下であり、残留ラクチド量が0.1～0.6質量%であるポリ乳酸を主体とするものであり、必要に応じて脂肪族ポリエステル、脂肪族-芳香族共重合ポリエステル、ポリエステルカーボネートなどの他の樹脂成分をポリ乳酸の特性を損なわない範囲において含有していても良い。また、結晶核剤の含有量は樹脂組成物に対し1～25質量%の範囲である必要がある。ポリ乳酸は結晶化速度の極めて遅い素材として知られているが、このようにポリ乳酸中のD体含有率と残留ラクチド量とを規制してポリ乳酸自体の結晶化（結晶化速度）を促進するとともに、適切な量の結晶核剤を添加することで成形後のポリ乳酸の結晶化度を高めることで、耐熱性に優れた成形体を得られる。なお、本発明においては、成形体として液体を保持できる容器を形成し、この容器に約100℃の熱湯を注いだ際に見た目に容器が熱変形しないか、ほとんど変形が認められないものを耐熱性に優れているとし、従来のポリ乳酸系樹脂組成物からなる成形体のように、容器を形成してこの容器に約100℃の熱湯を注いだ場合に見た目に容器が著しく熱変形するものを耐熱性に劣るとする。

【0010】

樹脂成分の主体となるポリ乳酸としては、ポリL-乳酸、L-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリDL-乳酸、またはこれらの混合体が使用できる。

ポリ乳酸中のD体含有率は、5モル%以下である必要がある。D体含有率が5モル%を超えるとポリ乳酸自体の結晶性が低下して、後述のように結晶核剤を添加したり特定の熱処理を施しても十分に結晶化しなくなり、耐熱性に劣るものと

なる。従って、ポリ乳酸中のD体含有率は2モル%以下であることが好ましい。

【0011】

ポリ乳酸中の残留ラクチド量は、0.1～0.6質量%の範囲である必要がある。一般に、ポリ乳酸に存在する残留ラクチド量は、その量が多すぎるとポリ乳酸の加水分解を促進することが知られているが、低分子量のラクチドは高分子量のポリ乳酸よりも結晶化しやすく、このラクチドの結晶化が結晶化開始剤となってポリ乳酸の結晶化を促進する。従って、本発明においてはポリ乳酸中の残留ラクチド量を適当量だけ規定することが、結晶化の促進と成形体への耐熱性の付与の点から必須となり、その量は、0.1～0.6質量%の範囲にあることが必要である。残留ラクチド量が0.1質量%未満であると、ポリ乳酸の結晶化を促進する結晶化開始剤としての働きが十分に得られず、残留ラクチド量が0.6質量%を超えると、結晶化は促進されるものの加水分解を促進する作用が強まって生分解してしまうため好ましくない。従って、ポリ乳酸中の残留ラクチド量は、0.1～0.4質量%の範囲にあることが好ましい。

【0012】

ポリ乳酸の重量平均分子量は、15万～30万の範囲にあることが好ましく、より好ましくは16万～20万である。ポリ乳酸の重量平均分子量が15万未満であると溶融粘度が低くすぎて、得られたシートは機械的特性に劣るものになり、重量平均分子量が30万を超えると溶融粘度が高くなりすぎて溶融押出が困難となる。

【0013】

樹脂組成物中における結晶核剤の含有量は、1～25質量%の範囲である必要がある。結晶核剤の添加量が1質量%未満であると、結晶核剤としての効果を十分発揮できなくなり、結晶核剤の添加量が25質量%を超えると、結晶核剤の含有量が多くなりすぎて成形品が脆くなるなど物性に悪影響を与えてしまう。従って、結晶核剤の添加量は樹脂組成物中に1～20質量%の範囲であることが好ましく、1～15質量%の範囲であることがより好ましい。

【0014】

結晶核剤の平均粒径は、0.1～10 μ mの範囲にあることが好ましい。平均

粒径が0.1 μm 未満であると、分散不良や二次凝集を生じて結晶核剤としての効果が十分に得られなくなり、平均粒径が10 μm を超えると、シート化した際にシートの物性に悪影響を与え、結果的に成形体の物性に悪影響を及ぼすこととなる。

【0015】

結晶核剤は特に限定されるものではないが、タルク、ス멕タイト、パーミキュライト、膨潤性フッ素雲母などに代表される層状珪酸塩などが使用でき、中でもタルクは、ポリ乳酸に対して最も結晶化効率の高い無機物質であることから結晶核剤として好適に使用できる。また、タルクは非常に安価で、しかも自然界に存在する無機物質であるため、工業的にも有利で地球環境にも負荷を与えないため好ましい。

【0016】

シートを形成する樹脂組成物には、結晶核剤を効率よく分散させるために樹脂組成物の特性を損なわない範囲で分散剤を配合することが好ましい。分散剤としては、ポリ乳酸との相溶性に優れるとともに結晶核剤との濡れ性にも優れているものが好適に使用できる。このような物質としては、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドなどの脂肪酸アミドが挙げられ、これらは単独で使用しても複数組み合わせ使用しても良い。

【0017】

また、シートを形成する樹脂組成物には、結晶化速度をより促進するために必要に応じて有機過酸化物などの架橋剤や架橋助剤を併用して、樹脂組成物に極軽度の架橋を施すことも可能である。

【0018】

架橋剤としては、n-ブチル-4, 4-ビス- α -ブチルパーオキシバリレート、ジクミルパーオキサイド、ジ- α -ブチルパーオキサイド、ジ- α -ヘキシルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5- α -ブチルパーオキシヘキシン-3などの有機過酸化物、無水フタル酸、無水マレイン酸、トリメチルアジピン酸、無水ト

リメリット酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸、蟻酸リチウム、ナトリウムメトキシド、プロピオン酸カリウム、マグネシウムエトキシドなどの金属錯体、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジレステルなどのエポキシ化合物、ジイソシアネート、トリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0019】

架橋助剤としては、トリメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

【0020】

本発明においては、シートを形成する樹脂組成物中に必要に応じて、可塑剤、紫外線防止剤、光安定剤、防曇剤、防霧剤、帯電防止剤、難燃剤、着色防止剤、酸化防止剤、充填材、顔料などを樹脂組成物の特性を損なわない範囲で添加してもよい。

【0021】

上記のように構成された樹脂組成物は、シート状に押し出されてシート化される。シートの厚みは特に限定されるものではなく、用途や要求性能や価格等によって適宜設定すればよいが、150～500 μm 程度の厚みであるのが適当である。

【0022】

得られたシートは成形加工により成形体となるが、この成形体は、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$)が25 J/g以上であり、X線測定による結晶化度が35%以上であり、130℃での結晶化速度が0.05分⁻¹以上である必要がある。

【0023】

結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差 ($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$) は、ポリ乳酸の結晶化の程度の指標となるものである。本発明においては、($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$) が 25 J/g 以上あり、かつ、X線測定による結晶化度が 35 % 以上である場合に、成形体が本発明における耐熱性を有するに必要なだけポリ乳酸が十分に結晶化されているといえる。従って、($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$) が 25 J/g 未満である、あるいは結晶化度が 35 % 未満である場合には、ポリ乳酸が十分に結晶化されずに成形体となっているため、得られた成形体は耐熱性に劣るものとなる。

【0024】

また、X線測定により求めた 130℃での結晶化速度が 0.05 分⁻¹ 未満であると、結晶化速度が遅くなり、通常の生産サイクルに適さないだけでなく結晶化が不十分となって耐熱性に劣った成形体しか得られない。

【0025】

上記のような熱特性を有する成形体を得るためには、特定の組成を有するポリ乳酸系樹脂組成物を用いるだけでなく、シートを成形加工する前、あるいはシートを成形加工する際に同時に、特定条件下での熱処理を施して成形後のポリ乳酸の結晶化度を向上させる必要がある。

【0026】

具体的には、熱処理時の温度を、実質的に最もポリ乳酸が結晶化し易い温度である 120～150℃の範囲とする必要がある。熱処理温度が 120℃未満であるとポリ乳酸の十分結晶化が進行しなくなり、熱処理温度が 150℃を超えるとポリ乳酸の結晶化速度が極端に遅くなるとともに、ポリ乳酸の融点に近づくため結晶が融解してしまい、結果的に結晶化が不十分となる。従って、熱処理温度は 125～150℃の範囲であることがより好ましく、125～145℃の範囲であることが特に好ましい。

【0027】

また、熱処理時間は実質的に生産サイクルに適用可能でしかも過不足無く結晶化できる時間である 1～30 秒の範囲とする必要がある。熱処理時間が 1 秒未満

であるとポリ乳酸が結晶化に要する時間が足りなくなり、熱処理時間が30秒を超えると実質的な生産サイクルに適応しなくなり、工業的に不具合が生じることとなる。従って、熱処理時間は3～30秒の範囲であることがより好ましく、3～20秒の範囲であることがとくに好ましい。

【0028】

シートの成形加工方法は特に限定されるものではないが、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のうちのいずれかの成形加工方法が好適である。

以下に、本発明のポリ乳酸系成形体について、一例を挙げて説明する。

【0029】

本発明のポリ乳酸系成形体を構成するシートの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、Tダイ法、インフレーション法、カレンダー法等が挙げられるが、Tダイを用いて溶融混練して押出すTダイ法が好ましい。

【0030】

Tダイ法により製造する場合には、特定のポリ乳酸と所定の割合の結晶核剤とにさらに必要に応じて分散剤を適量配合したポリ乳酸系樹脂組成物を1軸押出機あるいは2軸押出機の押出機ホッパーに供給し、押出機を例えば、シリンダー温度180～230℃、Tダイ温度200～230℃に加熱し、溶融混練して押出し、30～50℃の温度範囲に設定されたキャストロールにて冷却し、厚み150～500 μ m程度の未延伸シートを得る。

【0031】

得られた未延伸シートは、連続あるいは別工程にて、上述のように120～150℃の温度で、1～30秒の熱処理が施される。

熱処理後されたシートは、プレス成形、真空成形、圧空成形あるいは真空圧空成形のいずれかの成形方法により成形加工され、目的とする形状の成形体となる。なお、シートに熱処理を施した後に成形加工を行う代りに、シートを成形加工する際に同時に金型内で120～150℃の温度で、1～30秒の熱処理を行っても同様の効果が得られる。

【0032】

このようなポリ乳酸系成形体の製造方法によると、20℃/分の昇温条件で示

差走査型熱量計にて測定した結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差が 25 J/g 以上であり、X線測定における結晶化度が 35% 以上であり、 130°C での結晶化速度が 0.05 分^{-1} 以上と本発明の熱特性を有する耐熱性に優れた成形体を、実生産の生産サイクルで工業的に成形できる。

【0033】

【実施例】

次に、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における各種物性値の測定は以下のとおりである。

(1) $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$: ポリ乳酸の結晶化の指標となるものであり、示差走査型熱量計（パーキンエルマー社製、Pyris 1 DSC）を用い、成形品より切り出した試料質量を 10 mg 、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ として測定し、得られた融解吸熱曲線において発熱側に現れるピークの合計熱量を昇温結晶化熱量 ΔH_c とし、吸熱側に現れるピークの合計熱量を結晶融解熱量 ΔH_m とした。そして、結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差を求めた。

(2) 結晶化度 (%) : 測定対象の成形品を粉末化してX線回折装置（理学電気工業社製、RAD-r B）を用いてWAXD反射粉末法により測定し、多重ピーク分離法による積分強度比より求めた。

(3) 結晶化速度 (分^{-1}) : 成形体から試料質量 10 mg の試験片を切り出し、示差走査型熱量計（パーキンエルマー社製、Pyris 1 DSC）を用いて、昇温速度を $500^\circ\text{C}/\text{分}$ として 20°C から 200°C まで昇温した後、5分間保持した。次に、降温速度を $-500^\circ\text{C}/\text{分}$ として 130°C まで急冷した後、結晶化が終了するまで結晶化発熱曲線の発熱ピークを測定した。その後、結晶化が始まってから結晶化ピーク面積が 0.5 になるまでの時間の逆数に 0.5 を乗した値を結晶化速度とした。

(4) 耐熱性 : 単発間接加熱真空成形機および金型CTデリカン15-11（アルミ製）を用いて、縦 150 mm 、横 110 mm 、深さ 20 mm の容器を成形した。この容器に約 100°C の熱湯を注ぎ、5分後に容器の変形を目視にて観察し

、以下のように評価した。

【0034】

○：変形が認められなかった

△：若干の変形が認められた

×：著しい変形を生じていた

(5) 分子量保持率(%)：成形体から試料 8 m g を切り出し、クロロホルム 0.5 m l に溶解した後、テトラヒドロフラン 5 m l で希釈し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により重量平均分子量 (Mw) を求めた。成形体を 5 0℃、9 0 % R H の恒温恒湿機内に 3 0 日間放置した後、同様にして重量平均分子量 (Mw) を求めた。なお、ポリスチレンを標準物質とし、THF 溶液中のポリ乳酸を Styragel HR カラムと Ultrastaygel 1 カラム、および検出器として屈折率計を用いて測定した。

【0035】

得られた重量平均分子量より、下記式により分子量保持率を求めた。

$$\text{分子量保持率}(\%) = (30 \text{ 日後の Mw} / \text{処理前の Mw}) \times 100$$

この分子量保持率は、加水分解の指標となるものであり、分子量保持率が低い程加水分解が進んでいるといえる。

実施例 1

D 体含有量が 1.2 モル%、残留ラクチド量が 0.2 質量%、重量平均分子量 20 万のポリ乳酸 (カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス) 84 質量%と、結晶核剤として平均粒径が 2.75 μm のタルク (林化成社製、MW HS-T) 15 質量%と、分散剤としてエルカ酸アミド (日本油脂社製、アルフロ P 10) 1 質量%とを用い、2 軸混練押出機 (日本製鋼所社製、型番 TEX 44 α) を用いて熔融混練し、押出温度 230℃にてポリ乳酸コンパウンド原料を作製した。次いで、このポリ乳酸コンパウンド原料を幅 1000 mm の T ダイを装着したスクリー径 90 mm の単軸押出機を用い、押出温度 215℃にて熔融押出し、40℃に設定されたキャストロールに密着させて厚み 350 μm の未延伸シートを得た。得られたシートを単発間接加熱真空成形機とアルミ製の金型 (CT デリカン 15-11) とを用いて真空成形により、縦 150 mm、横 110 mm、

深さ 2 0 m m の容器を作製した。なお、真空成形時の金型内温度は 1 4 0 ℃とし、熱処理時間は 5 秒とした。

【 0 0 3 6 】

得られた成形体の物性などを表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリ 乳酸 外	D 体含有率 (%)	1.2	4.0	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	残留物 (質量%)	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.0	0.2
	含有量 (質量%)	15	15	15	1	15	15	0	40	15	15	15
	平均粒径 (μm)	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	—	2.75	2.75	2.75	2.75
	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	140	125	140	140	130	140	140	140	140	140	110
	熱処理時間 (秒)	5	15	5	5	20	7	5	5	5	5	60
	$ \Delta H_m - \Delta H_c $	33.7	31.7	36.0	26.0	27.0	34.0	8.2	21.3	0	35.5	11.2
	結晶化度 (%)	42	40	43	35	36	43	4	29	0	43	15
	結晶化速度 (min^{-1})	0.085	0.055	0.095	0.100	0.085	0.085	0.005	0.040	0	0.100	0.085
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	×	△	×	○	×
	分子量保持率 (%)	82	80	85	85	78	82	35	80	25	10	35

実施例 2

D体含有率が4モル%、残留ラクチド量が0.2質量%、重量平均分子量が19万のポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）を用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にして未延伸シートを形成して容器を得た。なお、真空成形時の金型内温度は125℃とし、熱処理時間は15秒とした。

【0038】

得られた容器の物性などを表1に示す。

実施例 3

D体含有率が1.1モル%、残留ラクチド量が0.4質量%、重量平均分子量が20万のポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）を用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にして容器を作製した。

【0039】

得られた容器の物性などを表1に示す。

実施例 4

結晶核剤としてのタルクの含量を1質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして容器を得た。

【0040】

得られた容器の物性などを表1に示す。

実施例 5, 6

真空成形時の金型内温度と熱処理時間を表1に示すようにした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして容器を得た。

【0041】

得られた容器の物性などを表1に示す。

実施例 7

未延伸シートに140℃で7秒間の熱処理を施し、この熱処理後に金型内温度を125℃とし、処理時間を1秒として真空成形を行った。そしてそれ以外は実施例1と同様にして容器を得た。

【0042】

得られた成形体の物性などを表1に示す。

実施例 1 ～ 6 で得られた容器は、いずれも D 体含有率と残留ラクチド量が本発明の範囲内であるポリ乳酸を用い、結晶核剤の配合割合が本発明の範囲内である樹脂組成物を用いてシートを形成し、このシートに成形加工を行うと同時に本発明の範囲内の温度および時間で熱処理が施されていたため、得られた成形体は結晶性が良く、耐熱性に優れた容器が得られた。また、実施例 7 は、シートに成形加工を行うと同時に熱処理を行う代りに、成形加工の前のシートに本発明の範囲内の温度および時間で熱処理が施して真空成形を行ったため、得られた成形体は結晶性が良く、耐熱性に優れたものとなった。

比較例 1

結晶核剤としてのタルクを添加しなかった。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして容器を得た。

【 0 0 4 3 】

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

比較例 2

結晶核剤としてのタルクの添加量を本発明の範囲よりも多く 4 0 質量%とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして容器を得た。

【 0 0 4 4 】

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

比較例 3

D 体含有率が本発明の範囲よりも多く 1 0 モル%であり、残留ラクチド量が 0 . 2 質量%で、重量平均分子量が 2 0 万のポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）を用いた。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして容器を得た。

【 0 0 4 5 】

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

比較例 4

D 体含有率が 1 . 2 モル%で、残留ラクチド量が本発明の範囲よりも多く 1 , 0 質量%であり、重量平均分子量が 2 0 万のポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）を用いた。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして容器を作

製した。

【0046】

得られた容器の物性などを表1に示す。

比較例5

熱処理温度を本発明の範囲よりも低く110℃とし、熱処理時間を本発明の範囲よりも長く60秒とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして容器を作製した。

【0047】

得られた容器の物性などを表1に示す。

比較例1は、シートを形成する樹脂組成物に結晶核剤を添加しなかったため、結晶化速度の促進が図れず生産性に劣るものとなった。また、得られた容器は結晶化が不十分なため熱湯を注ぐと一瞬で変形してしまい、耐熱性に劣るものとなった。

【0048】

比較例2は、結晶核剤の添加量が多すぎたため作製したシートが脆くなり、シートの成形加工中や得られた容器に割れが生じやすくなった。また、得られた容器は、実使用に耐え得るだけの耐熱性を有するものではなかった。

【0049】

比較例3は、ポリ乳酸中のD体含有率が本発明の範囲よりも高かったため、ポリ乳酸の結晶性が低くなり、結晶核剤を添加したり熱処理条件を適切な範囲としてもポリ乳酸の結晶化を促進できず、成形体は得られるものの金型に融着して生産性に劣るものとなった。また、結晶性が不十分であったため、得られた容器は耐熱性に劣るものとなった。

【0050】

比較例4は、ポリ乳酸の残留ラクチド量が本発明の範囲よりも多かったため、結晶化は促進されるものの分子量保持率が低いことから明らかなようにラクチドによる加水分解と熱分解とが促進されて成形品が非常に脆くなり、実使用上問題があった。

【0051】

比較例 5 は、熱処理温度が本発明の範囲よりも低かったため、熱処理時間を本発明の範囲よりも長くしたものの結晶化が不十分であり、耐熱性に劣るものとなった。

【0052】

【発明の効果】

以上のように本発明のポリ乳酸系成形体によれば、特定のポリ乳酸に結晶核剤を所定量だけ配合したシートからなる成形体とすることで、樹脂組成物の結晶化速度の促進が実現でき、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差 ($|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$) が 25 J/g 以上であり、X線測定による結晶化度が 35% 以上であり、 130°C での結晶化速度が 0.05 分^{-1} 以上である耐熱性に優れた成形体とすることができる。

【0053】

また、本発明のポリ乳酸系成形体の製造方法によれば、特定のポリ乳酸に結晶核剤を所定量だけ配合した樹脂組成物にてシートを形成し、シートを成形加工する際あるいは成形加工と同時に特定の条件下で熱処理を施すことで、本発明のポリ乳酸系成形体を容易に実現できる。

【0054】

得られたポリ乳酸系成形体は、耐熱性が必要とされる容器、例えば、弁当用トレイ、どんぶり、皿、コップなどの食器用途に好適に使用できる他、夏季の倉庫保管中や運搬中においても変形しないため、蓋材や建材、ボード、文具、ケース、キャリアテープ、プリペイドカード、ICカードなどのカード類、FRP、各種容器など様々な用途にも適用できる。また、生分解性を有するポリ乳酸を主体とするため、使用後に廃棄された場合でも自然環境下に蓄積することがなく、自然環境や野生動物に対する環境負荷を軽減できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、実生産の生産サイクルで生産性良く成形可能なポリ乳酸系成形体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 D体含有率が5モル%以下であり、残留ラクチド量0.1～0.6質量%の範囲であるポリ乳酸を主体とし、結晶核剤1～25質量%を含有する樹脂組成物をシート状に押し出してシートを形成する。成形加工前あるいは成形加工と同時にシートに120～150℃の熱処理温度で1～30秒間の熱処理を施して成形体を得る。成形体の熱特性は、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定した結晶融解熱量 ΔH_m の絶対値と昇温結晶化熱量 ΔH_c の絶対値との差が25 J/g以上であり、X線測定における結晶化度が35%以上であり、130℃での結晶化速度が0.05分⁻¹以上である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004503]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
氏 名	ユニチカ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.